

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1976

УДК 541.64 : 536

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ НЕКОТОРЫХ ОЛИГОМЕРОВ

A. E. Нестеров, Ю. С. Липатов, Т. Д. Игнатова

Изучена взаимная растворимость смесей олигомеров полипропиленгликоля с полиэтиленгликольадипинатом (ПЭГА) и полиэтиленгликолем (ПЭГ), а также ПЭГ с ПЭГА. В широком интервале температур и составов методом обращенной газовой хроматографии определены свободные энергии смешения, а также энтропии и энталпии смешения. Показано, что изменение термодинамических параметров смешения для всех систем расходится с тем, что предсказывают существующие теории взаимной растворимости полимеров, а также растворов полимеров в низкомолекулярных растворителях.

Исследованию взаимной растворимости полимеров в последнее время уделяется все большее внимание. Это связано с тем, что использование полимеров в виде многокомпонентных систем открывает новые возможности модификации уже известных полимеров и создания композиций с новыми цennыми свойствами. Важная роль при этом отводится выяснению вопроса о термодинамической совместимости полимеров.

В литературе имеется сравнительно мало работ, посвященных количественному определению взаимной растворимости полимеров [1-7]. Работы по термодинамике смесей полимеров, основанные на теории растворов полимеров Флори - Хаггисса [8-10], предсказывают увеличение растворимости полимеров при повышении температуры. Диаграммы же взаимной растворимости полимеров, которые могли бы подтвердить предсказания этих теорий, практически нет. Имеется всего две работы, где были получены диаграммы взаимной растворимости двух олигомерных систем [11, 12], которые качественно подтверждают теорию. Между тем, в работе [7] было показано, что существуют полимерные пары, для которых взаимная растворимость падает с повышением температуры. Полученные в этой работе экспериментальные диаграммы взаимной растворимости качественно описываются новой теорией Флори для жидких смесей [13]. В рамках новой теории Флори обсуждаются и свойства смесей олигомеров полипропиленоксида с полиэтиленоксидом в работе [14], однако термодинамические параметры для этих систем экспериментально не были изучены.

В связи с тем, что по своим физико-химическим свойствам олигомеры занимают промежуточное положение между низкомолекулярными и высокомолекулярными соединениями, проявляя в жидком состоянии ряд свойств, характерных для высокомолекулярных соединений [15, 16], а также учитывая широкое применение смесей олигомеров для регулирования свойств получаемых на их основе полимеров, представлялось интересным экспериментально исследовать взаимную растворимость некоторых олигомеров. Для этого мы применили метод обращенной газовой хроматографии, с помощью которого были определены термодинамические параметры смешения.

Были исследованы смеси олигомеров полиэтиленгликольадипината (ПЭГА) с $M=2000$, полиэтиленгликоля (ПЭГ) с $M=15\,000$ и полипропиленгликоля (ППГ) с $M=1050$, а также смеси ППГ с ПЭГ. Для последней системы нами было проведено сравнение экспериментально полученных и рассчитанных на основе новой теории Флори для жидких смесей термодинамических параметров. Приготовление образцов и методика проведения хроматографических экспериментов описаны в работе [17].

Свободную энергию смешения рассчитывали по формуле

$$\ln V_M = \sum_i x_i \ln V_{M_i} - \frac{\Delta G_m'}{RT}, \quad (1)$$

где $V_M = V_g M$ — мольный удерживаемый объем на колонке со смешанной фазой, M — средняя молекулярная масса смешанной фазы, V_g — абсолютный удельный удерживаемый объем на колонке со смешанной фазой, V_{M_i} — мольный удерживаемый объем на колонке с i -м компонентом сме-

си, x_i — мольная доля i -го компонента в смеси, $\Delta G_m'$ — свободная энергия смешения олигомер — олигомер.

Энталпию смешения определяли по уравнению [18]

$$\Delta H_{cm} = \sum_i x_i \Delta H_i - \Delta H_m', \quad (2)$$

где ΔH_{cm} — избыточная энталпия смешения сорбат — смесь, ΔH_i — то же для сорбата с i -м компонентом смеси, $\Delta H_m'$ — энталпия смешения олигомер — олигомер.

При этом энтропия смешения

$$\Delta S_m' = \frac{\Delta H_m' - \Delta G_m'}{T} \quad (3)$$

Поскольку термодинамические параметры рассчитывались в области равновесной абсорбции, сорбатом можно было выбрать любое низкомолекулярное вещество, специфически не взаимодействующее с полярными группами полимера; в нашем случае — *n*-гептан. Данные определения

Рис. 1. Зависимость $\Delta G_m'$ от температуры для разных составов ППГ — ПЭГА: 1 — 0,12 : 0,88; 2 — 0,22 : 0,78; 3 — 0,35 : 0,65; 4 — 0,87 : 0,13 вес. %

свободных энергий смешения для систем ПЭГА — ПЭГ и ПЭГА — ППГ приведены на рис. 1 и 2. Для смеси ПЭГА — ППГ (рис. 1) $\Delta G_m'$ сложным образом изменяется в зависимости от температуры. Практически для всех составов на кривых зависимости $\Delta G_m'$ от T имеется два минимума $\Delta G_m'$, температуры которых одинаковы для всех составов. Наличие двух минимумов на зависимости $\Delta G_m'$ от T резко отличает данную систему от растворов полимеров в низкомолекулярных растворителях, для которых зависимость $\Delta G_m'$ от T проходит через минимум (и лишь один) только в том случае, когда система имеет верхнюю (ВКТС) и нижнюю (НКТС) критические температуры смешения [19, 20], причем температура этого минимума находится между ВКТС и НКТС. Как видно из рис. 1, изменение $\Delta G_m'$ в области низких температур (ниже температуры первого минимума) и в области высоких температур (выше температуры второго минимума) в принципе сходно с изменением $\Delta G_m'$ для систем полимер — растворитель, имеющих как ВКТС, так и НКТС. Экстраполируя зависимость $\Delta G_m'$ от температуры первого минимума в область низких температур и от температуры второго минимума в область высоких температур к $\Delta G_m' = 0$, получим картину, приведенную на рис. 3, а (на рис. 1 такая экстраполяция показана пунктиром), на котором области температур ниже первой и выше второй сплошных кривых соответствуют $\Delta G_m' > 0$, т. е. областям несовместимости данных олигомеров (точки, через которые проведены сплошные кривые, соответствуют $\Delta G_m' = 0$). Здесь прослеживается некоторая аналогия с диаграммами растворимости полимеров в низкомолекулярных растворителях для систем, имеющих ВКТС и НКТС предсказываемых новой теорией Флори для жидких смесей. В то же время в некоторой области температур

(между минимумами $\Delta G_m'$, которая на рис. 3 а находится между пунктирными линиями) поведение системы отлично от поведения для систем полимер – растворитель и не может быть предсказано существующими теориями. Собственно и в этой области температур олигомеры совместимы

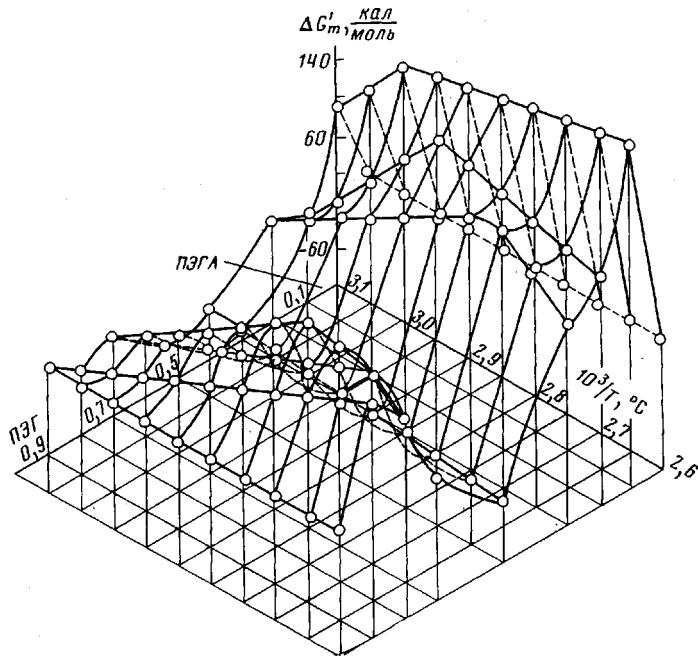


Рис. 2. Зависимость $\Delta G_m'$ от температуры и состава для смеси ПЭГА – ПЭГ в трехмерных координатах

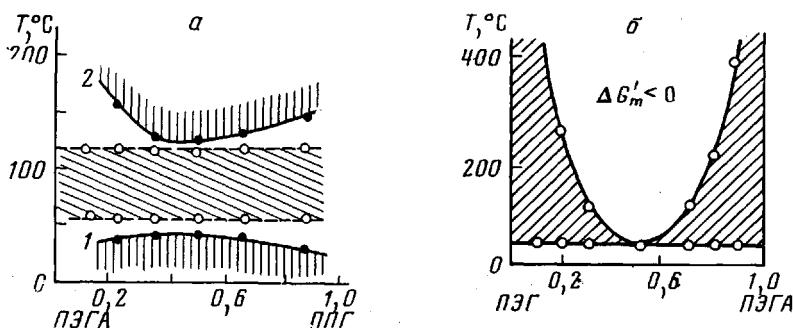


Рис. 3. Диаграмма состояния смеси ППГ – ПЭГА (а) и ПЭГ – ПЭГА (б) (пояснение в тексте)

$(\Delta G_m' < 0)$, за исключением смеси с малым содержанием ППГ, однако термодинамическая устойчивость смесей несколько уменьшается ($\Delta G_m'$ уменьшается по абсолютной величине).

Как видно из табл. 1, энталпия и энтропия смешения отрицательны. В температурной области между минимумами $\Delta G_m'$ (где ее величина практически не зависит от температуры), энталпия и энтропия смешения остаются отрицательными, но в несколько раз меньшими по абсолютной величине по сравнению с их значениями в области температур ниже первого и выше второго минимумов $\Delta G_m'$. Отрицательные значения энтропий смешения свидетельствуют о преимущественном вкладе некомбинарль-

ной части в энтропию смешения, так как комбинациональный вклад всегда положителен и не зависит от температуры. Характерно, что как в области высоких, так и низких температур энталпия и энтропия смешения отрицательны. Отрицательные значения энталпии и энтропии смешения в области низких температур (вблизи ВКТС, так как система ППГ — ПЭГА расслаивается на две фазы уже при комнатной температуре) также отличают данную систему от обычных смесей полимер — растворитель. Для

Таблица 1
Энталпии и энтропии смешения для системы ППГ — ПЭГА

| ППГ : ПЭГА | 34—46° (ниже температуры первого минимума $\Delta G_m'$) | | 60—97° (между минимумами $\Delta G_m'$) | |
|-------------|---|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| | $\Delta H_m'$, кал моль | $\Delta S_m'$, кал моль·град | $\Delta H_m'$, кал моль | $\Delta S_m'$, кал моль·град |
| 0,12 : 0,88 | -5,2 | -17,50 | -0,27 | -1,34 |
| 0,22 : 0,78 | -2,0 | -6,43 | -0,33 | -0,95 |
| 0,35 : 0,65 | - | - | -0,12 | -0,20 |
| 0,50 : 0,50 | -0,9 | -2,85 | -0,22 | -0,39 |
| 0,65 : 0,35 | - | - | -0,38 | -1,10 |
| 0,87 : 0,13 | - | - | -0,28 | -0,70 |

Таблица 2
Энталпии и энтропии смешения для системы ПЭГА — ПЭГ

| ПЭГ : ПЭГА | 66—90° | | 97—127° | |
|------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| | $\Delta H_m'$, кал моль | $\Delta S_m'$, кал моль·град | $\Delta H_m'$, кал моль | $\Delta S_m'$, кал моль·град |
| 0,9 : 0,1 | 3,57 | 9,57 | 0,07 | -0,50 |
| 0,8 : 0,2 | 1,88 | 5,50 | -1,69 | -4,80 |
| 0,7 : 0,3 | 0,36 | 0,80 | -2,65 | -7,20 |
| 0,5 : 0,5 | -0,38 | -2,10 | -0,38 | -0,90 |
| 0,3 : 0,7 | 1,62 | 4,80 | -2,21 | -5,80 |
| 0,2 : 0,8 | 1,05 | 3,00 | -0,69 | -2,20 |
| 0,1 : 0,9 | 0,42 | 1,10 | 0,42 | 0,70 |

систем полимер — растворитель вблизи ВКТС энталпия смешения положительна [20]. Таким образом, в данном случае не соблюдаются термодинамические критерии типа КТС, характерные для растворов полимеров [20].

Несколько иной характер зависимости $\Delta G_m' = f(T)$ наблюдается для системы ПЭГА — ПЭГ. Как видно из рис. 2, эта зависимость экстремальная, причем температура максимума $\Delta G_m'$ также проходит через максимум в зависимости от состава. В измеренном диапазоне температур $\Delta G_m' > 0$, т. е. система несовместима. Экстраполяция $\Delta G_m'$ от T к $\Delta G_m' = 0$ (из графиков, аналогичных рис. 1, которые здесь не приводятся) в область низких и высоких температур, дает картину, изображенную на рис. 3, б. Заштрихованная область соответствует $\Delta G_m' > 0$, а именно области несовместимости данных олигомеров, точки соответствуют $\Delta G_m' = 0$. Как видно из рис. 4, где приведены дифрактограммы исходных олигомеров и их смеси в соотношении 1 : 1 при 25°, на дифрактограмме смеси наблюдаются максимумы, характерные для чистых олигомеров. Наличие этих максимумов

указывает на то, что при комнатной температуре олигомеры в смеси кристаллизуются раздельно, хотя кристаллизация ПЭГА несколько подавляется в присутствии ПЭГ (рис. 4). Отметим, что такие смеси имеют все же одну температуру плавления и ее зависимость от состава аддитивна. При температуре плавления смеси олигомеры уже совместимы, но их растворимость уменьшается с повышением температуры (рис. 2 и 3, б).

Энталпии и энтропии смешения ПЭГА – ПЭГ в области низких температур положительны, а в области высоких – отрицательны. Как видно

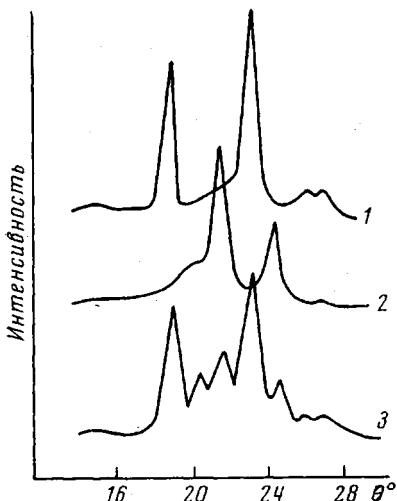


Рис. 4

Рис. 4. Дифрактограммы образцов ПЭГ (1), ПЭГА (2) и их смеси в соотношении 1:1 (3) при 25°

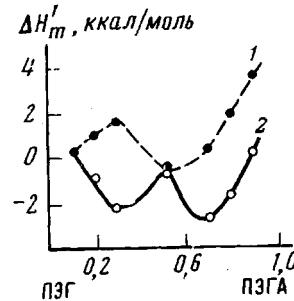


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость энталпий смешения от состава для смеси ПЭГА – ПЭГ при низких (1) и высоких температурах (2)

из рис. 5 и табл. 2, зависимость энталпий смешения от состава как при низких, так и при высоких температурах изменяется сложным образом. Характерно, что ее изменение в зависимости от состава симметрично изменению $\Delta G_m'$. Для системы ПЭГА – ПЭГ (рис. 2, 6), где приведены зависимости $\Delta G_m'$ от состава, имеются два максимума при всех температурах, т. е. данная система имеет две области составов с наименее устойчивым термодинамическим равновесием. Аналогичная зависимость $\Delta G_m'$ от состава наблюдалась и в работе [6] для системы динонилфталат – ПС и ПС – ПЭГ-400, а сложная зависимость энталпий смешения от состава была получена в работе [21] для ряда расслаивающихся смесей полимеров.

Для обеих систем не оправдывается и применение параметра β для оценки сродства компонентов друг с другом в соответствии с теорией регулярных растворов Гильдебранда [22]

$$\beta = (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (4)$$

где δ_1 и δ_2 – параметры растворимости первого и второго компонентов. Как видно из приведенных выше данных, олигомеры ППГ и ПЭГА совместимы практически при всех составах, несмотря на большое отличие их по параметрам δ ($\beta=6,15$). В то же время для олигомеров ПЭГА и ПЭГ $\beta=0,084$, но совместимость их значительно хуже.

Следует отметить также, что для всех исследованных систем при составах смеси, в которой олигомеры совместимы, удельный удерживаемый объем больше аддитивного. Однако для тех составов смеси, где олигомеры

несовместимы, удельный удерживаемый объем меньше аддитивного. Это, по-видимому, связано с уменьшением плотности упаковки системы при взаимной растворимости компонентов и ее увеличением при их несовместимости. В последнем случае увеличение плотности упаковки системы может быть обусловлено избыточной ассоциацией компонентов смеси [23]. Уменьшение плотности ПС в смеси с ПЭГ-400 было найдено в работе [6], где показано, что для этой системы зависимость удельного удерживаемого объема проходит через максимум в зависимости от состава. В этой области составов наблюдается более рыхлая структура ПС. Связь удельного удерживаемого объема с плотностью упаковки была обнаружена нами также для олигомеров ПЭГ при исследовании зависимости его от молекулярной массы [18] в области низких молекулярных масс. Обнаруженный нами минимум зависимости V_g от M связан с изменением плотности именно в этом диапазоне молекулярных масс [24].

Приведенные данные для двух систем свидетельствуют о сложном термодинамическом поведении смесей олигомеров, которое не может быть описано в рамках существующих теорий взаимной растворимости полимеров, основанных главным образом на теории растворов Флори – Хаггинса. Мы попытались применить новую теорию Флори для жидких смесей к системе ППГ – ПЭГ, чтобы сравнить полученные экспериментальные данные для этой системы с рассчитанными теоретически.

В соответствии с теорией растворов полимеров свободная энергия смешения равна

$$\Delta G_m = RT[(\varphi_1/r_1) \ln \varphi_1 + (\varphi_2/r_2) \ln \varphi_2 + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12}], \quad (5)$$

где φ_1 и φ_2 – объемные доли сегментов первого и второго компонентов, r_1 и r_2 – число сегментов в молекуле первого и второго компонентов, χ_{12} – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса.

При r_1 и $r_2 \rightarrow \infty$

$$\Delta G_m = RT \varphi_1 \varphi_2 \chi_{12} = \Delta H - T \Delta S_m^R \quad (6)$$

$$\Delta H_m = v^* [\varphi_1 p_1^* (\tilde{v}_1^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + \varphi_2 p_2^* (\tilde{v}_2^{-1} - \tilde{v}^{-1}) + \varphi_1 \theta_2 X_{12} \tilde{v}^{-1}] \quad (7)$$

$$\Delta S_m^R = -3v^* \left[\frac{\varphi_1 p_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}_1^{1/2} - 1}{\tilde{v}^{1/2} - 1} \right) + \frac{\varphi_2 p_2^*}{T_2^*} \ln \left(\frac{\tilde{v}_2^{1/2} - 1}{\tilde{v}^{1/2} - 1} \right) \right] \quad (8)$$

(v^* – параметр приведения удельного объема сегмента смеси). Здесь φ_1 и θ_2 – объемная доля сегментов и доля мест, определяемые уравнениями

$$\varphi_1 = m_1 v_1^* / (m_1 v_1^* + m_2 v_2^*) \quad (9)$$

$$\theta_2 = \varphi_2 S_{12} / (\varphi_1 + \varphi_2 S_{12}), \quad (10)$$

где v_i^* – параметр приведения удельного объема, равный удельному объему гипотетической жидкости при T^* , К, m_i – масса сегмента (мономерного звена), S_{12} – отношение поверхностей смешиваемых компонентов (сегментов), p_i^* и T_i^* – параметры приведения давления и температуры, \tilde{v}_i – приведенный объем, который для индивидуальных компонент можно рассчитать из соотношения

$$\tilde{v}_i^{1/2} - 1 = \left(\frac{\alpha_i T}{3} \right) / (1 + \alpha_i T), \quad (11)$$

где $\alpha = \partial \ln v / \partial T$ – коэффициент объемного расширения,

$$\tilde{v}^2 = p^* / \gamma T, \quad (12)$$

где γ – термический коэффициент давления

$$p^* = \varphi_1 p_1^* + \varphi_2 p_2^* - \varphi_1 \theta_2 X_{12}. \quad (13)$$

Используя уравнения (5) — (8), нами были рассчитаны значения $\Delta G_m'$, а также χ_{12} . Значения параметров приведения для индивидуальных олигомеров ($\chi_{12}=1$ кал/см³) взяты из работы [14].

Из рис. 6 видно, что ход зависимости $\Delta G_m'$ от состава смеси, полученной экспериментально и рассчитанной теоретически, существенно различается. В частности, минимум зависимости $\Delta G_m'$ от состава для экспериментальной кривой приходится на область составов с малым содержанием ПЭГ, в то время как для теоретической кривой — на область составов с малым содержанием ППГ. Более резкая зависимость от состава наблюдается и для параметра χ_{12} , рассчитанного по экспериментальным данным (рис. 6). Следовательно, и в данном случае теоретические и экспериментальные данные сильно расходятся.

Таким образом, полученные данные для трех олигомерных систем свидетельствуют о более сложном характере изменения термодинамических параметров как от состава, так и температуры, чем это предсказывается теориями для взаимной растворимости полимеров и новой теорией Флори для жидких смесей. Возможными причинами такого сложного поведения исследованных олигомерных смесей, а также расхождений с предсказаниями теорий являются сильные межмолекулярные взаимодействия и обусловленное ими структурообразование, которое характерно для подобных олигомеров [25].

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
15 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Т. И. Шолохович, М. В. Цилипогина, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
2. Г. Л. Слонимский, Г. В. Струминский, Ж. физ. химии, 30, 1941, 1956.
3. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, Ж. физ. химии, 30, 2144, 1956.
4. Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, Э. З. Файнберг, Высокомолек. соед., 1, 404, 1959.
5. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
6. Р. Н. Ноэцкая, М. С. Вигдергауз, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 287.
7. L. P. McMaster, Macromolecules, 6, 760, 1973.
8. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 17, 279, 1949.
9. H. Tompa, Trans. Faraday Soc., 45, 1142, 1949.
10. H. Tompa, J. Chem. Phys., 21, 250, 1953.
11. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicholson, Polymer, 2, 8, 1961.
12. D. McIntyre, N. Rounds, E. Campos-Lopez, Polymer Preprints, 10, 531, 1969.
13. B. E. Eichinger, P. J. Flory, Trans. Faraday Soc., 64, 2035, 1968.
14. C. Booth, G. J. Pickles, J. Polymer Sci., B11, 595, 1973.
15. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A14, 1618, 1972.
16. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Осинина, Высокомолек. соед., B10, 277, 1968.
17. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A15, 2602, 1973.
18. А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A16, 1918, 1974.
19. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
20. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, В. В. Серпинский, М. В. Цилипогина, Высокомолек. соед., A16, 203, 1974.
21. А. А. Тагер, Ю. С. Бессонов, Докл. АН СССР, 205, 1146, 1972.
22. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Regular Solutions, Prentice-Hall, N. Y., 1962, p. 234.
23. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, «Высшая школа», 1972, стр. 290.
24. J. D. Ingham, D. D. Lawson, J. Polymer Sci., A3, 2707, 1965.
25. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, «Наукова думка», 1970, стр. 216.

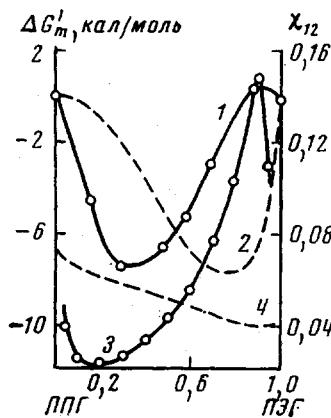


Рис. 6. Зависимость $\Delta G'_m$ (1, 2) и параметра χ_{12} (3, 4) от состава для смеси ППГ — ПЭГ при 77°. Точки — экспериментальные данные, пунктир — расчет по теории Флори [13]